

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 AUG 2003  
WIPO PCT

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 30 583.8

Anmelddetag: 5. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Offenzellige Polypropylen-Partikelschäume

IPC: C 08 J, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Juni 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Dzierzon

## Patentansprüche

1. Offenzellige Schaumstoffpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 10 mm und einer Schüttdichte von 5 bis 200 g/l auf Basis von Propylenpolymerisaten, gekennzeichnet durch eine Offenzelligkeit (nach DIN-ISO 4590) von mehr als 40 %.
- 10 2. Offenzellige Schaumstoffpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Propylenpolymerisat ein Homopolymerisat oder ein Copolymerisat des Propylens mit bis zu 15 Gew.% Ethylen und/oder Buten-1 ist.
- 15 3. Offenzellige Schaumstoffpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie im DSC-Thermodiagramm mindestens einen Hochtemperaturpeak bei einer höheren Temperatur als dem Schmelzepéak des eingesetzten Propylenpolymerisats aufweisen.
- 20 4. Offenzellige Schaumstoffpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Zelldurchmesser 0,01 bis 0,5 mm beträgt.
5. Offenzellige Schaumpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
25 zeichnet dass Sie einen Gehalt von 1 bis 40 Gew.% eines Zellöffners enthalten.
6. Verfahren zur Herstellung der offenzelligen Schaumstoff-  
partikel nach Anspruch 1 durch Imprägnieren von Propylenpoly-  
merisat-Partikeln in Suspension in einem Druckbehälter bei  
erhöhter Temperatur mit einem flüchtigen Treibmittel und an-  
schließendem Entspannen, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Propylenpolymerisat-Partikel 1 bis 40 Gew.% eines Zellöffners  
enthalten.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel eine organische Verbindung mit einem Siedepunkt zwischen -5 und 150 °C, vorzugsweise ein C<sub>4</sub>- bis C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoff, oder ein anorganisches Gas ist.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellöffner ein polarer, wasserunlöslicher Thermoplast,  
vorzugsweise ein Polyamid oder Polyoxymethylen ist.

2

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellöffner ein nadelförmiger anorganischer Feststoff, vorzugsweise Schnittglas mit einer Länge von 0,25 bis 5 mm ist.

5

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellöffner ein wasserlösliche Polymeres, vorzugsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat oder Polyethylenoxid ist.

10 11. Offenzellige Schaumstoff-Formteile, hergestellt durch Nachexpandieren und Versintern der Schaumstoff-Partikel nach Anspruch 1.

15

20

25

30

35

40

45

## Offenzellige Polypropylen-Partikelschäume

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft offenzellige Schaumstoffpartikel auf Basis von Propylenpolymerisaten.

Schaumstoffteile aus Propylenpolymerisaten werden in steigendem Maße für Automobilinnenteile, als Verpackungsmaterialien und für Freizeitartikel eingesetzt. Man erhält sie durch Nachexpandieren und Versintern von entsprechenden Schaumstoffpartikeln. Diese wiederum werden nach bekannten Verfahren (z.B. EP-A 95109) hergestellt durch Imprägnieren von Polypropylengranulat in wässriger Suspension in einem Druckbehälter mit einem flüchtigen Treibmittel und anschließendem entspannen. Derart hergestellte Schaumstoffpartikel zeigen im DSC-Thermodiagramm einen sogenannten Doppelpeak, d.h. mindestens einen Hochtemperaturpeak bei einer höheren Temperatur als dem Schmelzepeak des eingesetzten Propylenpolymerisats (siehe z.B. EP-A 415744). Sie zeichnen sich durch eine besonders gute Verarbeitbarkeit und gute mechanische Eigenschaften, z.B. Wärmestandfestigkeit aus. Normalerweise sind derartige Schaumstoffpartikel geschlossenporig; z.B. weisen die Schaumstoffpartikel nach EP-A 95109 mindestens 65 % geschlossene Zellen auf. Dies ist in den meisten Anwendungsfällen auch erwünscht.

In der EP-A 1016690 sind Schaumstoffpartikel aus Propylenpolymerisaten beschrieben, die Wasser als Treibmittel sowie 0,05 bis 30 10 Gew.% eines hydrophilen Polymeren, z.B. ein Polyamid, einen Polyester oder Polyvinylalkohol enthalten. Sie enthalten aber mindestens 85 % geschlossene Zellen, sind also nicht offenzellig.

Offenzellige Kunststoffschaumstoffe sind im allgemeinen elastischer als geschlossenporige und sie haben eine schalldämpfende Wirkung, was z.B. für Automobilinnenverkleidungen und bei manchen Verpackungsmaterialien von Vorteil ist. In WO 00/15700 sind offenzellige Polyolefinschaumstoffe mit guten schallabsorbierenden Eigenschaften beschrieben. Es handelt sich dabei um Platten, Folien oder Rohre, die durch Extrusion einer Polyolefinschmelze zusammen mit einem flüchtigen organischen Treibmittel hergestellt werden. Bei dieser Schaumextrusion können nur Formteile mit einfacher Geometrie hergestellt werden; außerdem zeigen die Schaumstoffe nicht den oben beschriebenen Doppelpeak im DSC-Thermodiagramm, so dass z.B. ihre Wärmestandfestigkeit für manche Einsatzzwecke unzureichend ist.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, offenzellige Schaumstoffpartikel auf Basis von Propylenpolymerisaten bereitzustellen, die insbesondere gute mechanische Eigenschaften und eine vielseitige Weiterverarbeitbarkeit zeigen.

5

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend offenzellige Schaumstoffpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 10 mm und einer Schüttdichte von 5 bis 200 g/l auf Basis von Propylenpolymerisaten mit einer Offenzelligkeit (nach DIN-  
10 ISO 4590) von mehr als 40 %.

Derartige offenzellige Schaumstoffpartikel werden nach einem bevorzugten Verfahren hergestellt durch Imprägnieren von Propylenpolymerat-Partikeln in wässriger Suspension in einem Druckbehälter bei erhöhter Temperatur mit einem flüchtigen Treibmittel und anschließendem Entspannen. Die Propylenpolymerat-Partikel enthalten 1 bis 40 Gew.% eines Zellöffners, z.B. einen polaren wasserunlöslichen Thermoplasten, ein wasserlösliches Polymeres oder einen nadelförmigen anorganischen Feststoff.  
15

20

Propylenpolymerivate im Sinne der Erfindung sind:

a. Homopolypropylen,

25 b. Randomcopolymer des Propylens mit bis zu 15 Gew.% Ethylen und/oder Buten-1, vorzugsweise ein Copolymer von Propylen mit 0,5 bis 6 Gew.% Ethylen oder mit 0,5 bis 12 Gew.% Buten-1 oder ein Terpolymer aus Propylen, 0,5 bis 6 Gew.% Ethylen und 0,5 bis 6 gew.% Buten-1,  
30

c. Mischungen von a. oder b. mit 0,1 bis 75, vorzugsweise 3 bis 50 Gew.% eines Polyolefin-Elastomeren, z.B. eines Ethylen/Propylen-Blockcopolymeren.

35 Geeignet sind sowohl mit Ziegler- als auch mit Metallocen-Katalysatoren hergestellte Propylenpolymerivate.

Der Kristallitschmelzpunkt (DSC-Peak-Maximum der Propylenpolymerivate liegt zwischen 120 und 170 °C. Ihre Schmelzwärme, bestimmt nach der DSC-Methode, liegt vorzugsweise zwischen 50 und 110 J/g, der Schmelzindex MFI (230 °C, 2,16 kp) nach DIN 53735 zwischen 2 und 25 g/10 min.  
40

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen offenzelligen Schaumstoffpartikel geht man aus von Granulat, welches vorzugsweise mittlere Durchmesser von 0,2 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 5 mm hat. Dieses meist zylinderförmige oder runde Minigranulat wird herge-  
45

stellt durch Extrudieren des Propylenpolymerisats zusammen mit dem zuzumischenden Zellöffner und weiteren Zusatzstoffen, Auspressen aus dem Extruder, gegebenenfalls Abkühlen und Granulieren.

5

Wesentlich ist, dass das Minigranulat 1 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.% eines Zellöffners enthält. Bevorzugte Zellöffner sind polare, wasserunlösliche Thermoplasten, vorzugsweise ein Polyamid (PA) oder Polyoxymethylen (POM); wasserlösliche

10 Polymere, vorzugsweise Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylacetat und Polyethylenoxid; ferner nadelförmige anorganische Feststoffe, vorzugsweise Schnittglas mit einer Länge von 0,25 bis 5 mm. Darüberhinaus kann das Minigranulat übliche Zusatzstoffe, wie Antioxidantien, Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Wachse, Pigmente, 15 Farbstoffe und insbesondere Nucleierungsmittel, wie Talkum, Graphitpulver, pyogene Kieselsäuren, Zeolithe, Bentonite und Polyolefinwachse enthalten.

Das Minigranulat wird einem Rührreaktor in einem Suspensionsmedium dispergiert. bevorzugtes Suspensionsmedium ist Wasser. In diesem Fall müssen Suspensionshilfsmittel zugesetzt werden, um eine gleichmäßige Verteilung des Minigranulats im Suspensionsmittel zu gewährleisten. Geeignete Suspensionshilfsmittel sind wasserunlösliche anorganische Stabilisatoren, wie Tricalciumphosphat, Magnesiumpyrophosphat und Calciumcarbonat; ferner Polyvinylalkohol und Tenside, wie Arylsulfonate und Fettalkoholoxylate. Sie werden in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Minigranulat, eingesetzt. Der Suspension wird ein flüchtiges Treibmittel in Mengen von 2 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Minigranulat, zugesetzt. Die Treibmittelzugabe kann dabei vor, während oder nach dem Aufheizen des Reaktorinhalts erfolgen. geeignete Treibmittel sind organische Verbindungen mit einem Siedepunkt zwischen -5 und 150 °C, beispielsweise Alkane, Ketone und Ether, sowie anorganische Gase, 35 wie Stickstoff und Kohlendioxid. Besonders bevorzugt sind C<sub>4</sub>- bis C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe.

Beim Imprägnieren sollte die Temperatur in der Nähe der Erweichungstemperatur des Propylenpolymerisats liegen. Sie kann 40 °C 40 unter bis 15 °C über der Schmelztemperatur (Kristallitschmelzpunkt) liegen. bevorzugt sind Imprägniertemperaturen zwischen 120 °C und 160 °C. Je nach Art und Menge des Treibmittels sowie nach der Höhe der Temperatur stellt sich im Reaktor ein Druck ein, der im allgemeinen höher als 2 bar ist und 40 bar nicht 45 übersteigt. Die Imprägnierzeiten liegen im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Stunden, wonach der Reaktor schnell entspannt wird. Dabei blähen die mit Treibmittel imprägnierten Propylenpolymeri-

sat-Partikel auf. Bedingt durch den Zellöffner entstehen dabei die erfindungsgemäßen offenzelligen Schaumstoffpartikel. Nach dem Entspannen und Ablassen aus dem Reaktor werden die Schaumstoffpartikel von Suspensionsmedium abgetrennt und gewaschen. Falls 5 ein wasserlöslicher Zellöffner eingesetzt wurde, wird dieser weitgehend mit ausgewaschen. Im Falle wasserunlöslicher Zellöffner bleiben diese im Schaumstoffpartikel enthalten.

Die erfindungsgemäßen offenzelligen Schaumstoffpartikel haben be-10 sonders gute mechanische Eigenschaften, wenn sie im DSC-Schmelzdiagramm mindestens einen Hochtemperaturpeak bei einer höheren Temperatur als dem Schmelzpeak des eingesetzten Propylenpolymerisats aufweisen. Die Mittlere Partikelgröße der Schaumstoffpartikel beträgt 1 bis 10 mm, vorzugsweise 2 bis 8 mm; ihre 15 Schüttdichte kann zwischen 5 und 200 g/l, vorzugsweise zwischen 10 und 100 g/l liegen. Sie sind gekennzeichnet durch eine Offen-zelligkeit (nach DIN-ISO 4590) von mehr als 40 %, vorzugsweise mehr als 50 % und insbesondere mehr als 75 %. Im Idealfall sind praktisch alle Zellen geöffnet, d.h. das Schaumgerüst besteht nur 20 aus Zellstegen. Der mittlere Zelldurchmesser beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,5 mm, insbesondere 0,05 bis 0,3 mm.

Aus dem erfindungsgemäßen Schaumstoffpartikeln können nach be-kannten Verfahren durch Nachexpandieren und Versintern Schaum-25 stoff-Formteile hergestellt werden.

Die in den Beispielen genannten Teile (TL) beziehen sich auf das Gewicht.

### 30 Beispiele

Nachstehend bedeutet TL Gewichtsanteile.

Einsatzstoffe:

35	PP1:	Novolen 3200 MC; Polypropylen der Basell GmbH
	POM1:	Ultraform N 2320 (BASF AG)
	PA1:	Ultramid B 3 (BASF AG)
	PS1:	Standart-Polystyrol mit $M_w = 195.000$ g/Mol,
40		MVR = 10 cm <sup>3</sup> /10 min (BASF AG)
	PVP1:	Polyvinylpyrrolidon, Kollidon K 30 der BASF AG
	Glas:	Schnittglas 3786
	Wachs1:	Luwax AF 31; Polyethylen (Mn 3000) der BASF AG
	Talkum:	HP 325
45	s-Pentan:	techn. Pentanisomerengemisch
	n/i-Butan:	techn. Butanisomerengemisch
	Antiblock1:	CaCO <sub>3</sub> ;

## 5

Antiblock2: Triscalciumphosphat  
Tensid1: Fettalkoholoxylat  
Tensid2: Arylsulfonat

## 5 Herstellung der Granulate:

Zur Herstellung der Granulate wurden die Einsatzstoffe gemischt, dem Extruder zugeführt und zu einem Minigranulat verarbeitet (d: 0,8 - 1,2 mm; I:1,8 - 3 mm).

10

Granulat1 (G1): 100 Tl PP1, 20 Tl POM1, 1 Tl Talkum, 0,5 Tl Wachs1  
Granulat2 (G2): 100 Tl PP1, 34 Tl POM1, 2,8 Tl Talkum, 0,5 Tl Wachs1  
15 Granulat3 (G3): 100 Tl PP1, 25 Tl Glas, 0,5 Tl Wachs1  
Granulat4 (G4): 100 Tl PP1, 20 Tl PA1, 1 Tl Talkum, 0,5 Tl Wachs1  
Granulat5 (G5): 100 Tl PP1, 25 Tl PVP1, 1,25 Tl Talkum, 0,6 Tl Wachs1  
20 Granulat6 (G6): 100 Tl PP1, 20 Tl Talkum, 0,5 Tl Wachs1  
Granulat7 (G7): 100 Tl PP1, 20 Tl PS1, 1 Tl Talkum, 0,5 Tl Wachs1

## Verschäumen der Granulate

25

In der Tabelle sind die erreichten Schüttdichten sowie die an diesen Schaumpartikeln gemessenen Anteile offener Zellen angegeben. Die Bestimmung der Offenzelligkeit erfolgte an den Schaumpartikeln in Anlehnung an DIN-ISO 4590.

30

## Beispiele 1 bis 4

In einem druckfesten Rührbehälter wurden jeweils 100 Tl Granulat, 6,7 Tl Antiblock1, 0,13 Tl Tensid1, 230 Tl Wasser und die in der 35 Tabelle angegebene Menge n/i-butan zugegeben. Dann wurde der Behälter in ca. 55 min auf die in der Tabelle genannte Imprägnier-temperatur (IMT) gebracht und das Granulat bei Erreichen dieser Temperatur, durch Entspannen des Inhalts auf Umgebungsdruck, verschäumt.

40

## Beispiele 5 bis 10

In einem druckfesten Rührbehälter wurden auf jeweils 100 Tl Granulat, 8,75 Tl Antiblock2, 0,33 Tl Tensid2, 234 Tl Wasser und 45 die in der Tabelle angegebene Menge n/i-Butan zugegeben. Dann wurde der Behälter in ca. 55 min auf die in der Tabelle genannte Imprägnier-temperatur (IMT) gebracht und das Granulat bei Errei-

6

chen dieser Temperatur, durch entspannen des Inhalts auf Um-  
gebungsdruck, verschäumt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle

	Bei-spiel 1	Bei-spiel 2	Bei-spiel 3	Bei-spiel 4	Bei-spiel 5	Bei-spiel 6	Bei-spiel 7	Bei-spiel 8	Bei-spiel 9	Bei-spiel 10
Granulat	G1	G1	G1	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7
IMT [°C]	129,0	129,0	128,7	127,6	128,0	127,5	130,0	129,0	130,0	136,0
Treibmittel [TL]	24	20	20	20	24	24	35	24	35	16
Schüttdichte [g/l]	18	31	30	37	15	11	14	9	15	13
Offene Zellen [%]	43	42	51	65	80	59	79	65	10	9

[TL] = Gewichtsteile pro 100 Teile PP-Minigranulat

Die Beispiele 9 und 10 sind Vergleichsbeispiele

Offenzellige Polypropylen-Partikelschäume

Zusammensetzung

5

Die Erfindung betrifft Schaumstoffpartikel von Propylenpolymerisaten, die mehr als 40 % offene Zellen enthalten.

Sie werden hergestellt durch Imprägnierung von Propylenpolymerisat-Minigranulat, welches 1 bis 40 Gew.% eines Zellöffners enthält, mit einem flüchtigen Treibmittel in wässriger Suspension und anschließendem Entspannen.

15

20

25

30

35

40

45